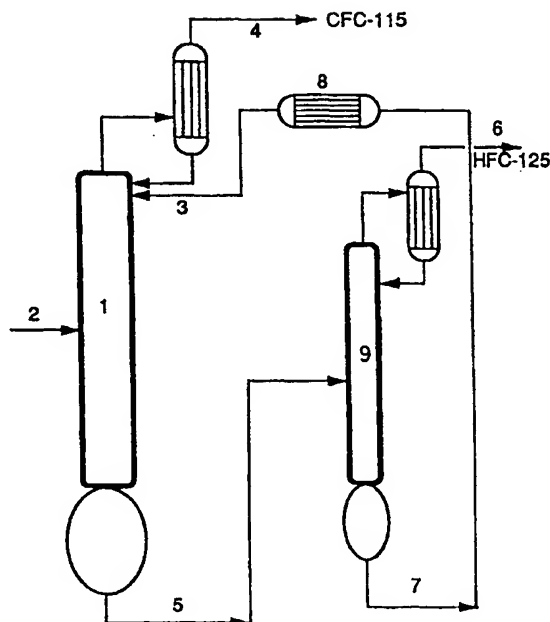




<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C07C 19/08, 17/386</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/52889</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年11月26日(26.11.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/02170  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年5月18日(18.05.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/132059      1997年5月22日(22.05.97)      JP  <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒530-0015 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人</b> (米国についてののみ) 河野 聖(KOHNO, Satoru)[JP/JP] 柴沼 俊(SHIBANUMA, Takashi)[JP/JP] 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 青山 蓀, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title:    PROCESS FOR THE PREPARATION OF PENTAFLUOROETHANE</b>  <b>(54) 発明の名称</b> ペンタフルオロエタンの製造方法  <b>(57) Abstract</b> A method by which pentafluoroethane (HFC-125) can be efficiently separated from a mixture of HFC-125 with chloropentafluoroethane (CFC-115). The process for preparing high-concentration HFC-125 by the extractive distillation of a mixture (2) of HFC-125 with CFC-115 comprises using an ethylene glycol compound (3) represented by the formula: $R^1 O(CH_2 CH_2 O)_n R^2$ (wherein $R^1$ and $R^2$ are each independently hydrogen or $C_1$ - $C_4$ alkyl; and $n$ is an integer of 1 to 3) as the extractant to obtain CFC-115 as the distillate (4) and a mixture of HFC-125 with the extractant as the bottom (5), recovering HFC-125 from the mixture through distillation, and reusing the extractant thus separated for the extractive distillation.		



(57)要約

ペンタフルオロエタン (HFC-125) およびクロロペンタフルオロエタン (CFC-115) の混合物からHFC-125を効率的に分離する方法を提供する。

HFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物(2)を抽出蒸留して高濃度のHFC-125を生成するに際して、 $R^1O(CH_2CH_2O)_nR^2$  (式中、 $R^1$ および $R^2$ は、水素または炭素数1~4のアルキル基であり、 $R^1$ および $R^2$ は同じまたは相互に異なり、 $n$ は1~3の整数である。)で示されるエチレングリコール系化合物(3)を抽出剤として使用し、留出物(4)としてCFC-115を得、缶出物(5)としてHFC-125と抽出剤との混合物を得、この混合物から蒸留により抽出剤をHFC-125から分離してHFC-125を得、この抽出剤を抽出蒸留において再使用する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## ペンタフルオロエタンの製造方法

## 【技術分野】

本発明は、少なくともペンタフルオロエタン（以下、時にはHFC-125とも呼ぶ）およびクロロペンタフルオロエタン（以下、時にはCFC-115とも呼ぶ）を含んで成る混合物、例えばテトラクロロエチレンのフッ素化によるペンタフルオロエタンの製造プロセスの反応生成物から、特定の化合物を抽出剤（溶剤）として用いる抽出蒸留法によりペンタフルオロエタンを分離することを特徴とするペンタフルオロエタンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

HFC-125は、塩素を含まない代替フロン化合物として有用な化合物であり、冷媒、発泡剤、噴射剤等として使用されている。このHFC-125の製造方法としては、テトラクロロエチレンをフッ素化する方法が採用されている。この製造方法において、ジクロロテトラフルオロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、CFC-115等が副生成物として生成する。

これらの副生成物の内、CFC-115の沸点は、 $-38.7^{\circ}\text{C}$ であり、目的生成物であるHFC-125の沸点である $-48.5^{\circ}\text{C}$ に近く、この2種類の化合物の比揮発度が1に近い。特に、HFC-125が95モル%以上（CFC-115が5モル%以下）を含む混合物の場合では、比揮発度が約1.04となる。従って、このような混合物を通常のように蒸留処理することにより、高濃度のHFC-125を分離しようとする場合、多く

の段数を有する蒸留装置が必要となり、一般的には分離は非常に困難である。

本明細書において、比揮発度 ( $\alpha$ ) とは、少なくとも着目成分 A および着目成分 B (成分 A の沸点 < 成分 B の沸点) から本質的に成る溶液が気液平衡状態にある場合において、液相の低沸点成分 A のモル分率を  $x_A$  とし、高沸点成分 B のモル分率を  $x_B$  とし、その液相と平衡状態にある場合の気相の低沸点成分 A のモル分率を  $y_A$  とし、高沸点成分 B のモル分率を  $y_B$  とした場合、

$$\alpha = (y_A / x_A) / (y_B / x_B)$$

と定義される。

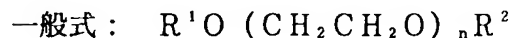
#### 【発明の開示】

このように比揮発度が 1 に近い系の混合物から一方の成分を分離する方法として、抽出蒸留法が採用されている。HFC-125 と CFC-115 の混合物を分離するための抽出蒸留法についても、例えば米国特許第 5,087,329 号には、炭素数 1~4 のフルオロカーボンを抽出剤として使用する抽出蒸留方法が開示されている。

しかしながら、米国特許第 5,087,329 号に開示されている方法では、その実施例 1 に記載の数値に基づいて計算した場合、HFC-125 と CFC-115 の比揮発度は約 1.2 程度であり、そのため、例えば  $\text{HFC-125} / \text{CFC-115} = 7 / 93$  (モル% / モル%) の混合物から  $\text{HFC-125} / \text{CFC-115} = 99.7 / 0.3$  (モル% / モル%) まで HFC-125 の濃度を蒸留により高めるには、約 40 段もの多くの理論段数を必要とする。尚、この理論段数の算出には、後述の方法を用いた。

そこで、発明者らが、抽出蒸留法により HFC-125 および CFC-115 を含んで成る混合物から HFC-125 を更に効率良く分離する方

法について鋭意検討した結果、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物を抽出蒸留するに際して、



(式中、 $R^1$ は水素または炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^1$ および $R^2$ は同じまたは相互に異なり、 $n$ は1～3の整数である。)

により表されるエチレングリコール系化合物から選択される少なくとも1種の化合物を抽出剤（または溶剤）として（従って、化合物単独で、または混合物として）使用することにより効率良く、例えば、非常に少ない理論段数の蒸留塔を用いて、HFC-125を該混合物から分離できることが見いだされた。

従って、本発明は、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物を抽出蒸留して、相対的にCFC-115の濃度が低下したHFC-125、好ましくは実質的にCFC-115を含まない高濃度のHFC-125を得るに際して、上述の少なくとも1種のエチレングリコール系化合物を抽出剤として使用することを特徴とする、該混合物からHFC-125を分離する方法を提供する。

即ち、本発明は、少なくともペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を抽出蒸留して実質的にクロロペンタフルオロエタンを含まないペンタフルオロエタンを含んで成る混合物を得る、該混合物からペンタフルオロエタンを分離することによって、ペンタフルオロエタンを製造する方法において、

少なくとも1種の該エチレングリコール系化合物を抽出剤として使用し、  
抽出蒸留の缶出物としてペンタフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成る混合物を得る

ことを特徴とするペンタフルオロエタンの製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の方法を実施する一具体例のフローシートを示す。

図面において、引用番号1は抽出蒸留装置を、引用番号2…HFC-125およびCFC-115を含む混合物を、引用番号3は抽出剤を、引用番号4は留出物を、引用番号5は缶出物を、引用番号6は留出物を、引用番号7は缶出物を、引用番号8は熱交換器を、引用番号9はHFC-125分離蒸留装置を示す。

【発明を実施するための形態】

本明細書において、「主成分」なる用語は、その成分以外の成分の量が相対的に少ないことを意味する。具体的には「主成分」の量は50%以上（例えばモルまたは重量基準で50%以上）であれば十分であり、より具体的には、60%以上、例えば80%以上である。「主成分」は、1つの成分が単独で主成分を構成しても、または複数の成分と一緒に主成分を構成してもよい。例えば、ペンタフルオロエタンおよび抽出剤の2成分と一緒に主成分を構成してよい。

また、本明細書において、「実質的にクロロペンタフルオロエタンを含まないペンタフルオロエタン」なる用語は、ペンタフルオロエタンが主成分の混合物、例えばペンタフルオロエタンの濃度が90重量%以上の混合物、好ましくは99.9重量%以上の混合物、より好ましくは99.99重量%以上の混合物を最終的に得ることを意味する。

本発明の方法において、上述のように缶出物としてペンタフルオロエタンと抽出剤とを主成分として含んで成る混合物、好ましくはクロロペンタフルオロエタンの濃度が0.1重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下の混合物を得る。この場合、缶出物中のクロロペンタフルオロエタンの

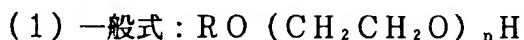
ペンタフルオロエタンに対する割合が、元の混合物におけるその割合より少なくとも減少していれば、好ましくは $1/10$ 以下に減少していれば、より好ましくは $1/100$ 以下に減少しているのであれば、抽出蒸留工程からの留出物の組成は特に限定されず、留出物は、クロロペンタフルオロエタンを主成分として含んで成っても、ペンタフルオロエタンを主成分として含んで成っても、あるいはクロロペンタフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物であってもよい。

本発明の1つの態様では、少なくともペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物は、HFC-125およびCFC-115から実質的に成る2成分系混合物である。

また、本発明の別の態様では、得られる抽出蒸留の缶出物、例えば抽出剤およびペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る缶出物を別の工程において蒸留することにより、ペンタフルオロエタンを抽出剤から分離し、それにより抽出剤を回収し、この抽出剤を抽出蒸留工程に供給して再使用してよい。

本明細書において、抽出蒸留とは、当該分野、特に化学工学分野で一般的に使用されている意味で使用し、相互に蒸留分離することが困難な2成分系を含んで成る混合物に第3成分を加えることにより、元のその2成分系に関する比揮発度を1から相当隔たらせることにより蒸留分離を容易ならしめることを特徴とする蒸留操作を意味する。

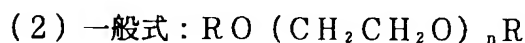
本発明の方法に使用できる上述のエチレングルコール系化合物としては、具体的には以下の化合物を例示できる：



(式中、Rは $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$  (特にn-またはiso- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) または $\text{C}_4\text{H}_9$  (特にn-またはtert- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) であり、nは1~3の整

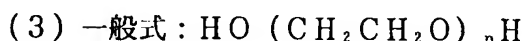
数である。)

で表されるエチレングリコールモノアルキルエーテルまたはポリエチレングリコールモノアルキルエーテル；



(式中、Rは、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$  (特にn-またはi s o- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) または $\text{C}_4\text{H}_9$  (特にn-またはt e r t- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) であり、nは1~3の整数である。)

で表されるエチレングリコールジアルキルエーテルまたはポリエチレングリコールジアルキルエーテル；および



(式中、nは1~3の整数である。)

で表されるエチレングリコールまたはポリエチレングリコール。

より具体的には、次のような化合物を例示できる：

(1)  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$  (エチレングリコールモノメチルエーテル)

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$  (ジエチレングリコールモノメチルエーテル)

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$  (トリエチレングリコールモノメチルエーテル)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$  (エチレングリコールモノエチルエーテル)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$  (ジエチレングリコールモノエチルエーテル)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$  (トリエチレングリコールモノエチルエーテル)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$  (エチレングリコールモノプロピルエーテル)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$  (ジエチレングリコールモノプロピルエーテル)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$  (トリエチレングリコールモノプロピルエーテル)



- $C_4H_9O(CH_2CH_2O)H$  (エチレングリコールモノブチルエーテル)  
 $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_2H$  (ジエチレングリコールモノブチルエーテル)  
 $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_3H$  (トリエチレングリコールモノブチルエーテル)
- (2)  $CH_3O(CH_2CH_2O)CH_3$  (エチレングリコールジメチルエーテル)  
 $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$  (ジエチレングリコールジメチルエーテル)  
 $CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$  (トリエチレングリコールジメチルエーテル)  
 $C_2H_5O(CH_2CH_2O)C_2H_5$  (エチレングリコールジエチルエーテル)  
 $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$  (ジエチレングリコールジエチルエーテル)  
 $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_3C_2H_5$  (トリエチレングリコールジエチルエーテル)
- $C_3H_7O(CH_2CH_2O)C_3H_7$  (エチレングリコールジプロピルエーテル)  
 $C_3H_7O(CH_2CH_2O)_2C_3H_7$  (ジエチレングリコールジプロピルエーテル)  
 $C_3H_7O(CH_2CH_2O)_3C_3H_7$  (トリエチレングリコールジプロピルエーテル)
- $C_4H_9O(CH_2CH_2O)C_4H_9$  (エチレングリコールジブチルエーテル)  
 $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$  (ジエチレングリコールジブチルエーテル)  
 $C_4H_9O(CH_2CH_2O)_3C_4H_9$  (トリエチレングリコールジブチルエーテル)
- (3)  $HO(CH_2CH_2O)H$  (エチレングリコール)  
 $HO(CH_2CH_2O)_2H$  (ジエチレングリコール)  
 $HO(CH_2CH_2O)_3H$  (トリエチレングリコール)

発明者らは、HFC-125とCFC-115を含んで成る混合物から

H F C - 1 2 5 を抽出蒸留法により分離する方法について、上述の抽出剤について種々の検討を加え、その内の幾つかの抽出剤について以下の表 1 に示すような H F C - 1 2 5 と C F C - 1 1 5 の比揮発度の測定結果を得た：

(表 1)

抽出剤	抽出剤 比率*)	比揮発 度( $\alpha$ )
(a) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{H}$ (エチレングリコールモノメチルエーテル)	6 4	0.2 6
(b) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ (ジエチレングリコールモノメチルエーテル)	5 9	0.2 5
(c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ (ジエチレングリコールモノエチルエーテル)	6 2	0.2 6
(d) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ (ジエチレングリコールモノ n - ブチルエーテル)	6 7	0.3 8
(e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ (トリエチレングリコールモノエチルエーテル)	6 0	0.2 6
(f) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3$ (エチレングリコールジメチルエーテル)	4 5	0.4
(g) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ (ジエチレングリコールジメチルエーテル)	3 2	0.4 3
(h) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9$ (ジエチレングリコールジ n - ブチルエーテル)	4 2	0.4 3
(i) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ (トリエチレングリコールジメチルエーテル)	3 2	0.4

(j) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	69	0.40
(ジエチレングリコール)		
(k) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	60	0.41
(トリエチレングリコール)		

\*)抽出剤比率=抽出剤重量/(HFC-125+CFC-115)重量

$$\text{HFC-125} / \text{CFC-115} = 99.9 / 0.1 \text{ (重量/重量)}$$

上記表1の数値を得るに際しては、密閉容器をほぼ真空まで脱気した後、液体状態でHFC-125、CFC-115、抽出剤を上記比率となるように所定量加えて20℃にて放置し、気液平衡状態とし、その状態の液相部組成、気相部組成を各々ガスクロマトグラフで分析してモル分率を求め、上述の式 $\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$ により比揮発度 $\alpha$ を算出する測定方法を用いた。

表1の結果から明らかなように、いずれの抽出剤についても、比揮発度は1より相当小さく、種々の抽出剤比率にてHFC-125/CFC-115混合物に該抽出剤を加えることによりCFC-115を揮発成分として効率的に分離できること、即ち、HFC-125/CFC-115混合物を抽出蒸留により分離する場合に上記エチレングリコール系化合物を抽出剤として使用することが好適であることが確認された。例えば、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を分離する場合、従来より遥かに少ない理論段数を有する蒸留装置により実施できることが予想される。

尚、一般的に、HFC-125とCFC-115との混合物を蒸留する場合、低い沸点を有するHFC-125が抽出蒸留装置の塔頂部側に濃縮される(即ち、HFC-125が揮発成分となる)のが通常であるが、比

揮発度が1より小さい場合、CFC-115が塔頂部に濃縮されることになる。

次に、例えばHFC-125/CFC-115（モル%/モル%）=90/10の混合物からHFC-125/CFC-115（モル%/モル%）=99.9/0.1まで濃縮したHFC-125を得るために必要な抽出蒸留塔の理論段数について、本発明の分離方法と、米国特許第5,087,329号に開示されている実施例とを比較してみる。

米国特許に開示された方法では、HFC-125/CFC-115（モル%/モル%）=99.9/0.1まで濃縮したHFC-125を塔頂留出物として得るために必要な理論段数は約26段となる（尚、この場合、比揮発度=1.2として計算した）。

これに対して、本発明の方法のように比揮発度を1より小さくする抽出剤を用いる方法では、CFC-115が低沸成分として塔頂部に濃縮されるため、HFC-125/CFC-115（モル%/モル%）=99.9/0.1まで濃縮したHFC-125および抽出剤の混合物を塔底からの缶出物として、また、HFC-125/CFC-115（モル%/モル%）=80/20にまでCFC-115の濃度を高めた混合物を留出物として得ることが、約6段の理論段数で達成できることが判った（尚、この場合、比揮発度=0.4として計算した）。

上記の比較に使用した必要理論段数（N）は、式：

$$\alpha^N = (y_w/x_w) / (x_D/y_D)$$

に基づいて算出した。尚、上式中、

$\alpha$ ：比揮発度

$x_D$ ： 塔頂留出物中のHFC-125のモル分率

$x_w$ ： 缶出物（スチル）中のHFC-125のモル分率

$y_D$ : 塔頂留出物中のCFC-115のモル分率

$y_w$ : 缶出物（スチル）中のCFC-115のモル分率

である。

比揮発度を1より小さくする抽出剤を用いる場合は、上述のように、抽出蒸留工程の缶出物は、抽出剤を含んでいるので、最終的にHFC-125を単独で得るには、HFC-125を抽出剤から分離する必要がある。この分離は、HFC-125と抽出剤の沸点差が大きいため、段塔または充填塔を使用する通常の蒸留分離操作で容易に実施できる。従って、抽出蒸留操作およびその後の抽出剤を分離する蒸留操作を組み合わせることにより、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を効率的に分離することができる。従って、この分離によって、そのような混合物からHFC-125を製造することができる。

尚、分離すべき混合物がHFC-125およびCFC-115以外の第3成分を含む場合には、第3成分の沸点に応じて、HFC-125および／またはCFC-115と挙動を共にする点が異なるに過ぎず、従って、第3成分を含む場合であっても、本発明の抽出剤を使用する抽出蒸留による分離方法を実施してHFC-125をCFC-115から分離することができる。

更に、抽出蒸留工程における抽出剤の再使用に関して、米国特許第5,087,329号にて開示された抽出剤を使用する場合では、CFC-115は塔底に濃縮され、また、抽出剤も塔底より回収されるため、抽出剤にCFC-115が多量に含まれることになり、再使用に際して、CFC-115を抽出剤から十分に分離除去する必要がある。この場合、CFC-115が僅かでも抽出剤中に残存する場合は、結果的に抽出蒸留塔にCF

C-115を加えることになることがあるので、抽出効率が著しく低下して蒸留に必要な理論段数が増加する場合がある。実際、抽出効率を著しく下げずにCFC-115を分離するために抽出剤を回収する蒸留装置に必要な理論段数は、10～20段程度と予測される。

一方、本発明の方法のように比揮発度を1以下にする抽出剤を使用する方法では、例えば、抽出蒸留工程の缶出物は実質的にCFC-115を含まず、従って、抽出したHFC-125のみを抽出剤から分離するだけでよい。そのため、HFC-125が数%程度抽出剤中に残存していても、それを抽出剤として再使用する場合、抽出効率には殆ど影響が出ない。従って、抽出剤の回収のための蒸留塔に必要な理論段数は、僅か2～5段程度で十分である。

本発明の抽出剤を使用する抽出蒸留方法は、一般的に使用される蒸留装置、例えば棚段塔、充填塔などを使用して実施できる。蒸留装置の種々の条件（例えば、操作温度、操作圧力、還流比、蒸留装置の総段数、仕込み段の位置、抽出剤供給段の位置等）についても特に限定されるものではなく、目的とする分離を達成するために適宜選択することができる。HFC-125およびCFC-115は相当低い沸点を有するため、加圧下で抽出蒸留するのが一般的に好ましく、例えば0～50 Kg/cm<sup>2</sup>-G（ゲージ圧）程度、好ましくは10～30 Kg/cm<sup>2</sup>-Gの操作圧力を採用できる。また、蒸留装置の塔頂部および塔底部の温度は、操作圧力ならびに留出物および缶出物の組成に応じて決まる。凝縮器の温度およびリボイラーの温度を考慮して経済的に蒸留操作するためには、塔頂部の温度は-48～50℃程度、塔底部の温度は20～150℃程度とするのが好ましい。

本発明の方法は、回分的にも、あるいは連続的にも、場合により、間欠的に抜き出しおよび／または仕込みを行う半連続的にも実施できる。抽出

剤は、蒸留操作を実施している場合は、必ず蒸留系内に存在する必要がある。

本発明の方法において、抽出蒸留に際して供給する抽出剤 (S) の、供給される分離すべき仕込み混合物 (F) (従って、HFC-125 および CFC-115) に対する割合 (S/F) は、分離の程度に影響を与える。一般的に、この割合は、抽出蒸留処理する混合物の HFC-125/CFC-115 の組成および分離された HFC-125 中に残存する許容 CFC-115 濃度等に応じて適宜選択できる。この際に、抽出蒸留装置の必要理論段数をこの割合と関連させて適当に選択してよい。

一般的には、連続的に方法を実施する場合、この割合は、重量基準で 1/5 ~ 10/1 程度、好ましくは 1 ~ 3 程度にすることにより好ましい分離が達成される。例えば、CFC-115 (1 モル%) および HFC-125 (99 モル%) から成る混合物を、いずれかのエチレングリコール系化合物を用いて抽出蒸留し、CFC-115 を CFC-115 の濃度が 10 モル% (HFC-125 が 90 モル%) まで高めて留去し、0.1 モル% 以下の CFC-115 を含む HFC-125 (従って、HFC-125 が 99.9 モル%以上) を、抽出剤から分離した後に、最終的に得るには、抽出蒸留における必要理論段数は例えば 10 ~ 30 段、また、抽出剤の HFC-125 および CFC-115 から成る混合物に対する重量比は例えば 1 ~ 3 倍で十分である。

次に、添付の図 1 のフローシートを参照して、ジエチレングリコールジ tert-ブチルエーテルを用いた場合の再使用も含めた本発明の方法を更に詳細に説明する。

HFC-125 および CFC-115 を含んで成る混合物 2 (例えば HFC-125/CFC-115 (モル/モル) = 99/1) は、例えば加圧

(例えば  $10 \text{ Kg/cm}^2\text{-G}$ ) で操作される抽出蒸留装置 1 に供給される。蒸留装置 1 としては理論段数が例えば約 20 段のものを使用し、混合物 2 の重量の例えば約 1.5 倍の抽出剤 3 を蒸留装置 1 (例えば上から 3 段目の理論段のトレイ) に供給する。このような条件下で、混合物を例えば上から 10 段目の理論段のトレイに供給し、還流比を 100 で操作する場合では、塔頂部より例えば  $\text{HFC-125/CFE-115}$  (モル/モル)  $= 90/10$  の割合の混合物を留出物 4 として抜き出すことができる。

また、塔底より、例えば  $\text{HFC-125/CFE-115}$  (モル/モル)  $= 99.9/0.1$  の割合の抽出剤を含む混合物を缶出物 5 (抽出剤濃度 60 重量%) として抜き出し、これを、例えば加圧 (例えば  $25 \text{ Kg/cm}^2\text{-G}$ ) で操作される蒸留装置 9 に供給し、塔頂部より実質的に抽出剤および  $\text{CFE-115}$  を含まない  $\text{HFC-125}$  を留出物 6 として得る。蒸留装置 9 の塔底部からは実質的に  $\text{HFC-125}$  を含まない抽出剤を缶出物 7 として回収し、これを抽出蒸留装置 1 に供給して抽出剤として再使用する。再使用する抽出剤は、必要に応じて熱交換器 8 により加熱または冷却した後、蒸留装置 1 に供給する。

本発明の方法において、抽出剤を供給する抽出蒸留装置のトレイの位置は、いずれの抽出剤を使用する場合であっても、混合物を供給するトレイの位置より上方に位置するのが好ましい。従って、還流を供給するトレイと同じトレイに抽出剤を供給してもよい。しかしながら、場合により、混合物と同じトレイに抽出剤を供給してもよく、あるいは、混合物を蒸留装置に供給する前に、予め、抽出剤と混合し、その後、蒸留装置に供給してもよい。

具体的には、ジエチレングリコールを抽出剤として使用する場合、より好ましくは、混合物を供給するトレイより理論段数で 3~5 段程度上方の



トレイに抽出剤を供給する。

このような装置および操作により、CFC-115およびHFC-125を含む混合物から実質的にCFC-115を含まないHFC-125を分離することができる。

#### 【実施例】

塔頂部に凝縮器を備えた直径100mm、理論段数10段（実段数15段）の抽出蒸留塔を用いてHFC-125及びCFC-115からなる混合物（HFC-125/CFC-115（重量/重量）=99/1）を操作圧力10Kg/cm<sup>2</sup>-Gで運転される抽出蒸留塔により処理した。抽出剤として加えるジエチレングリコールモノメチルエーテルは上から理論段数3段目のトレイに供給し、蒸留すべき混合物を50℃で上から理論段数5段目のトレイに加えた。

塔頂留出物として濃縮されたCFC-115（HFC-125を含む）を抜き出した。この蒸留操作において還流比は200であった。塔底部よりCFC-115が実質的に含まれていないHFC-125及びジエチレングリコールモノメチルエーテルの混合物を50℃で抜き出した。

この場合の物質収支を以下の表2に示す：

(表 2)

	総流量	HFC-125	CFC-115	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H
	Kg/hr	重量%	重量%	重量%
INPUT				
抽出剤	60			100
HFC-125/CFC-115 混合物	40	99	1	
OUTPUT				
留出物	0.4	96	4	0.1
缶出物	99	39.99	0.01	60

蒸留装置の塔底から抜き出したHFC-125及びジエチレングリコールモノメチルエーテルならびに少量のCFC-115を含む缶出物を直径80mm理論段数5段（実段7段）の別の蒸留塔に仕込み操作圧力18Kg/cm<sup>2</sup>-G還流比10にて蒸留したところ、塔頂よりHFC-125/CFC-115（重量/重量）=99.99/0.01の留出物を、塔底より3重量%のHFC-125を含むジエチレングリコールモノメチルエーテルを缶出物として得た。このジエチレングリコールモノメチルエーテルは抽出剤として再使用できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくともペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタンを含んで成る混合物を抽出蒸留することにより実質的にクロロペンタフルオロエタンを含まないペンタフルオロエタンを得る、ペンタフルオロエタンの製造方法において、

該混合物を抽出蒸留工程に供給すること、

一般式： $R^1O(CH_2CH_2O)_nR^2$

(式中、 $R^1$ は水素または炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は水素または炭素数1～4のアルキル基であって、 $R^1$ および $R^2$ は同じまたは相互に異なり、 $n$ は1～3の整数である。)

により表されるエチレングリコール系化合物から選択される少なくとも1種の化合物を抽出剤として抽出蒸留工程に供給すること、および

抽出蒸留工程の缶出物としてペンタフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成る混合物を得ること

を特徴とするペンタフルオロエタンの分離工程を有するペンタフルオロエタンの製造方法。

2. 該混合物および抽出剤を混合した後に、これを抽出蒸留工程に供給する請求項1記載の製造方法。

3. 抽出蒸留工程に使用する抽出剤(S)の混合物に含まれるペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタン(F)に対する重量基準の割合(S/F)は0.2～1.0である請求項1または2記載の製造方法。

4. 缶出物として得られる抽出剤およびペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を蒸留することにより、ペンタフルオロエタンを分離し、それにより抽出剤を主成分として含んで成る混合物を回収し、

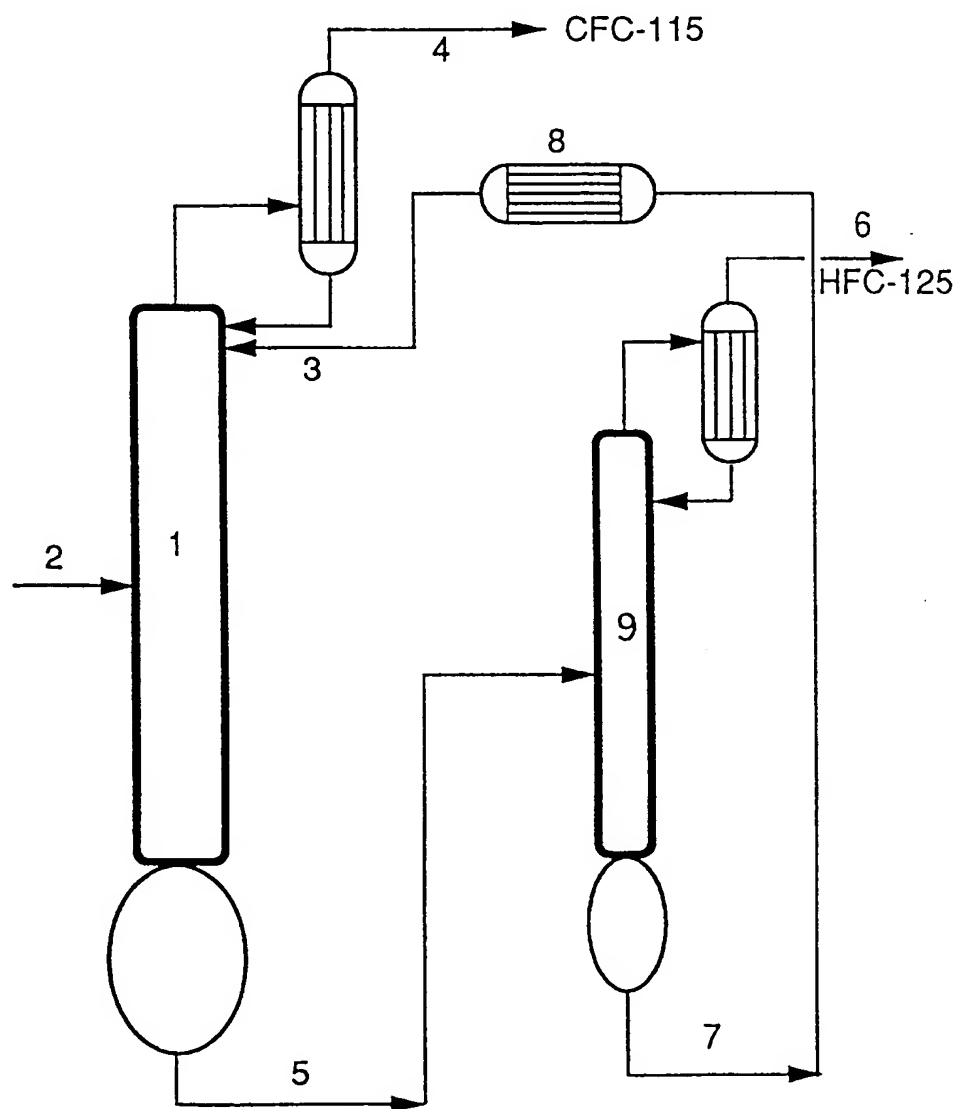
回収された混合物を抽出蒸留に再使用することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

5. 抽出剤は、エチレングリコールモノアルキルエーテルまたはポリエチレングリコールモノアルキルエーテルである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

6. 抽出剤は、エチレングリコールジアルキルエーテルまたはポリエチレングリコールジアルキルエーテルである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

7. 抽出剤は、エチレングリコールまたはポリエチレングリコールである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. —

PCT/JP98/02170

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> C07C19/08, C07C17/386		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> C07C19/08, C07C17/386		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-3082, A (Daikin Industries, Ltd.),	1-4, 7
A	January 9, 1996 (09. 01. 96), Claims ; Par. No. [0015] (Family: none)	5, 6
A	JP, 7-133240, A (Showa Denko K.K.), May 23, 1995 (23. 05. 95) & EP, 626362, A1	1-7
A	WO, 96/6063, A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), February 29, 1996 (29. 02. 96) (Family: none)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search July 16, 1998 (16. 07. 98)		Date of mailing of the international search report July 28, 1998 (28. 07. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02170

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.\* C07C19/08, C07C17/386

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.\* C07C19/08, C07C17/386

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 8-3082, A (ダイキン工業株式会社) 9.1月.1996 (09.01.96) 特許請求の範囲、【0015】 (ファミリーなし)	1-4, 7 5, 6
A	J P, 7-133240, A (昭和電工株式会社) 23.5月.1995 (23.05.95) & E P, 626362, A1	1-7
A	WO, 96/6063, A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 29.2月.1996(29.02.96) (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.07.98

国際調査報告の発送日

28.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443